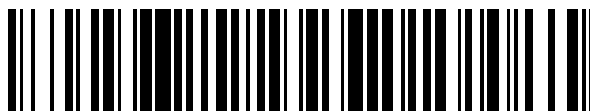


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 459**

51 Int. Cl.:

C08G 64/18 (2006.01)

C08G 77/448 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2014** **PCT/EP2014/071293**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015** **WO15052110**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2014** **E 14780860 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019** **EP 3055341**

54 Título: **Preparación de copolicarbonatos de bloques que contienen siloxano por medio de extrusión reactiva**

30 Prioridad:

08.10.2013 EP 13187752

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

31.03.2020

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

MEYER, ALEXANDER;
HORN, KLAUS;
RUDOLF, REINER;
LIESENFELDER, ULRICH y
KÖNIG, THOMAS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 751 459 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preparación de copolicarbonatos de bloques que contienen siloxano por medio de extrusión reactiva

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar condensados de bloques de policarbonato-polisiloxano que proceden de policarbonatos específicos y polisiloxanos con terminación de hidroxiarilo. Más particularmente, la presente invención se refiere a la preparación de dichos condensados de bloques por medio de extrusión reactiva.

La invención además se refiere a condensados de bloques de policarbonato-polisiloxano que se han obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención, y al uso de estos condensados en moldeo por inyección y aplicaciones de extrusión.

Se sabe que los condensados de bloques de policarbonato-polisiloxano tienen buenas propiedades con respecto a resistencia a impactos a baja temperatura o resistencia a impactos en escotadura a baja temperatura, resistencia química y resistencia a la alterabilidad a la intemperie, y con respecto a propiedades de envejecimiento y de retardo de llama. En términos de estas propiedades, son en algunos casos superiores a los policarbonatos convencionales (homopolicarbonato basado en bisfenol A).

La preparación industrial de estos condensados procede de los monómeros, normalmente por medio del procedimiento de interfaz con fosgeno. También se conoce la preparación de estos condensados de siloxano por medio del procedimiento de transesterificación en masa fundida usando carbonato de difenilo. No obstante, estos procedimientos tienen la desventaja de que las plantas industriales usadas para ello se emplean para la preparación de policarbonato convencional y, por tanto, tienen un elevado tamaño de planta. La preparación de condensados de bloque específicos en estas plantas con frecuencia resulta económicamente inviable debido al volumen pequeño de estos productos. Además, las materias primas necesarias para la preparación de los cocondensados, por ejemplo, polidimetilsiloxanos, perjudican a la planta, ya que pueden provocar que ésta o los circuitos de disolvente se manchen. Además, se requieren materias primas tóxicas tales como fosgeno para la preparación, o estos procedimientos implican una elevada demanda energética.

La preparación de copolímeros de bloques de policarbonato-polisiloxano por medio del procedimiento de interfaz se conoce a partir de la bibliografía y se describe, por ejemplo, en los documentos US-A 3 189 662, US-A 3 419 634, DE-B 3 34 782 and EP 122 535.

La preparación de copolímeros de bloques de poli(carbonato de siloxano) por medio del procedimiento de transesterificación en masa fundida a partir de bisfenol, carbonato de diarilo y polisiloxanos con terminación de silanol en presencia de un catalizador se describe en el documento US 5 227 449. Los compuestos de siloxano usados son telómeros de polidifenil o polidimetilsiloxano con grupos terminales de silanol. No obstante, se sabe que dichos dimetilsiloxanos que tienen grupos terminales de silanol, al contrario que difenilsiloxano con grupos terminales de silanol, tienen una mayor tendencia a la auto-condensación con menor longitud de cadena en un medio ácido o básico, de manera que, como resultado, la incorporación en el copolímero a medida que se forma se vuelve más difícil. Los siloxanos cíclicos formados en el presente procedimiento permanecen en el polímero y tienen un efecto excepcionalmente disruptor en aplicaciones en el sector eléctrico/electrónico.

El documento US 5 504 177 describe la preparación de un carbonato de copolisiloxano de bloques por medio de transesterificación en masa fundida a partir de una silicona con terminación de carbonato con bisfenol y carbonato de diarilo. Debido a la gran incompatibilidad de los siloxanos con bisfenol y carbonato de diarilo, la incorporación homogénea de los siloxanos en la matriz de policarbonato se puede lograr únicamente con mucha dificultad, si es que se logra, por medio de un procedimiento de transesterificación en masa fundida. Además, la preparación de cocondensados de bloques que proceden de los monómeros es muy demandada.

El documento EP 770636 describe un procedimiento de transesterificación en masa fundida para la preparación de carbonatos de copolisiloxano en forma de bloques que proceden de bisfenol A y carbonato de diarilo que usa catalizadores específicos. Un inconveniente del presente procedimiento es asimismo la demanda de síntesis del copolímero que procede de los monómeros.

El documento US 5 344 908 describe la preparación de un copolímero de bloques de policarbonato-silicona por medio de un procedimiento de dos etapas en el que se hace reaccionar un oligocarbonato BPA con terminación de OH preparado por medio de un procedimiento de transesterificación en masa fundida con un poliorganosiloxano con terminación de cloro en presencia de un disolvente orgánico y de un agente de neutralización de ácido. Asimismo, dichos procedimientos de dos etapas son muy demandados y se pueden llevar a cabo únicamente con dificultad en plantas a escala industrial.

Las desventajas de todos estos procedimientos son el uso de disolventes orgánicos en al menos una etapa de la síntesis de los copolímeros de bloques de policarbonato-silicona, el uso de fosgeno como materia prima y/o la calidad inapropiada del cocondensado. Más particularmente, la síntesis de cocondensados que proceden de los monómeros es muy demandada, tanto en el procedimiento de interfaz y particularmente en el procedimiento de transesterificación en masa fundida. Por ejemplo, en el caso del procedimiento en masa fundida, se tiene que emplear una depresión

relativamente pequeña y bajas temperaturas, con el fin de evitar la vaporización y además la eliminación de los monómeros. Únicamente en las últimas etapas de reacción en las cuales se han formado los oligómeros con masa molecular elevada es posible emplear presiones bajas y temperaturas elevadas. Esto significa que la reacción se tiene que llevar a cabo durante varias etapas y los tiempos de reacción, por consiguiente, son prolongados.

- 5 Con el fin de evitar las desventajas anteriormente mencionadas, existen también procedimientos que proceden de policarbonatos comerciales. Esto se describe, por ejemplo, en los documentos US 5 414 054 y US 5 821 321. En este caso, se hace reaccionar un policarbonato convencional con un polidimetilsiloxano específico en un procedimiento de extrusión reactiva. Una desventaja de estos procedimientos es el uso de catalizadores de transesterificación altamente activos, que permiten la preparación de cocondensados con tiempos de residencia reducidos en un extrusor.
- 10 Estos catalizadores de transesterificación permanecen en el producto y se pueden inactivar únicamente de forma inapropiada, si es que se puede. Por tanto, los moldeos de inyección generados a partir de los cocondensados preparados de este modo tienen características de envejecimiento inapropiadas, más particularmente características de envejecimiento térmico inapropiadas. De este modo, el copolicarbonato de bloques resultante es inapropiado para aplicaciones de alta calidad. En comparación con el copolicarbonato de bloques procedente del procedimiento de interfaz, este producto no tiene propiedades adecuadas, tales como características de envejecimiento y propiedades mecánicas.
- 15

- El documento DE 19710081 describe un procedimiento para la preparación de cocondensados mencionados en un procedimiento de transesterificación que procede de un oligocarbonato y un hidroxiarilsiloxano específico. No obstante, la preparación a escala industrial de oligocarbonatos para la preparación de cocondensados específicos de
- 20 volumen relativamente pequeño es muy costosa e incómoda. Estos oligocarbonatos tienen pesos moleculares relativamente bajos y concentraciones de grupo terminal de OH relativamente elevadas. Frecuentemente, estos oligocarbonatos, debido a su longitud de cadena corta, tienen concentraciones de OH fenólico por encima de 1000 ppm. Dichos productos no se encuentran normalmente disponibles a nivel comercial y por tanto se tienen que producir específicamente para la preparación de los cocondensados. No obstante, no resulta rentable operar plantas
- 25 a escala industrial con la producción de precursores de pequeño volumen. Además, dichos precursores, debido a las impurezas presentes en estos productos, por ejemplo, disolventes residuales, catalizadores residuales, monómeros que no han reaccionado, etc., son mucho más reactivos que los productos comerciales de peso molecular elevado basados en policarbonato. Por estos motivos, los correspondientes precursores u oligocarbonatos aromáticos apropiados para la preparación de dichos cocondensados de bloques no se encuentran comercialmente disponibles.
- 30 Además, el procedimiento descrito en el documento DE 19710081 no permite la preparación del cocondensado de bloques con tiempos de reacción reducidos. Tanto la preparación del oligocarbonato como la preparación del cocondensado de bloques se llevan a cabo en varias etapas con tiempos de residencia totales por encima de una hora. Además, el material resultante resulta inapropiado para la preparación de cocondensados, debido a que la elevada concentración de grupos terminales OH y otras impurezas, por ejemplo, constituyentes residuales de
- 35 catalizador, conduce a un pobre color del producto final.

Ninguna de las aplicaciones anteriormente mencionadas describe un procedimiento que proceda de policarbonatos convencionales comercialmente disponibles en principio y permita cocondensados de bloques de policarbonato-polisiloxano de alta calidad.

- Alta calidad en el presente contexto significa que los cocondensados se pueden procesar por moldeo de inyección o procedimientos de extrusión y tienen una viscosidad relativa en solución de preferentemente al menos 1,26, más preferentemente al menos 1,27, de forma especialmente preferida de 1,28, determinada en diclorometano a una
- 40 concentración de 5 g/l a 25 °C usando un viscosímetro Ubbelohde. Además, los productos correspondientes deben presentar una elevada estabilidad en masa fundida. Además, los productos no deberían tener decoloración alguna tal como oscurecimiento o amarilleo.
- 45 Los policarbonatos comercialmente disponibles tienen únicamente baja reactividad y, al contrario que los oligocarbonatos descritos anteriormente o precursores de policarbonato, son muy estables en masa fundida. En otras palabras, se pueden producir bajo condiciones de procesado habituales o se pueden procesar en moldeo por inyección o extrusión sin restricción y sin cambio alguno en las propiedades. Las personas expertas en la técnica asumen de este modo que estos policarbonatos, que también pueden contener estabilizadores o agentes de inactivación, resultan
- 50 inapropiados para la preparación de copolímeros debido a su elevada estabilidad.

- A partir de la técnica anterior resaltada, el problema abordado fue por tanto el desarrollo de un procedimiento no costoso para la preparación de los cocondensados mencionados, que no requiera materias primas tóxicas tales como fosgeno. Un objetivo adicional consistió en evitar la preparación de dichos cocondensados a partir de los monómeros, es decir, a partir de los bisfenoles de bajo peso molecular y carbonatos orgánicos tales como carbonato de difenilo,
- 55 ya que existe mucha demanda y requiere síntesis de policarbonato convencional costosa o síntesis de copolicarbonato en la correspondiente planta a escala industrial. En lugar de ello, el procedimiento de acuerdo con la invención consiste en permitir la preparación de cocondensados que proceden de policarbonatos comercialmente disponibles en principio. Dichos procedimientos son, por ejemplo, procedimientos de transesterificación descritos en principio en la bibliografía - por ejemplo, en el documento US 5414054.

- 60 No obstante, no existe procedimiento conocido que permita los cocondensados en calidad comparable con la del

procedimiento de la interfaz. Un problema adicional abordado fue, por tanto, el desarrollo de un procedimiento que permita cocondensados de bloques de policarbonato-polisiloxano con elevada calidad, de manera que los materiales sean apropiados para moldeado por inyección y aplicaciones de extrusión. Además, el procedimiento consiste en permitir el copolímero de bloques en un tiempo de reacción reducido. Típicamente, la formación de policarbonatos por medio del procedimiento de transesterificación en masa fundida transcurre en varias etapas con tiempos de residencia elevados (por ejemplo, mayores que una hora hasta haber alcanzado la respectiva viscosidad objetivo). Por el contrario, el copolímero de bloques se tiene que preparar con la viscosidad objetivo apropiada en tiempos de reacción cortos.

Además, los componentes de siloxano se pueden preparar de manera no costosa se usan para la preparación de cocondensados de bloques. Con frecuencia, se requieren diversas etapas de reacción, algunas bajo catálisis de rutenio o platino, para la preparación de bloques de siloxano. Esto aumenta considerablemente los costes de preparación de estos bloques de siloxano y conduce a la decoloración del producto de cocondensado de bloques de policarbonato-polisiloxano. Por tanto, en el procedimiento de acuerdo con la invención, la intención es usar bloques de siloxano que no tengan que prepararse por medio de procedimientos que impliquen catálisis de rutenio y/o platino y que no contengan impurezas que podrían resultar perjudiciales para las propiedades del producto de cocondensado resultante. Dichas impurezas no deseadas podrían ser por ejemplo bases fuertes en general, sales de iones hidróxido o halógeno y metales pesados.

Sorprendentemente, ha sido posible desarrollar un procedimiento en el que se pueden hacer reaccionar policarbonatos disponibles convencionalmente con polisiloxanos con terminación de hidroxiarilo en condiciones particulares para proporcionar cocondensados de bloques de policarbonato-polisiloxano de alta calidad.

Se ha comprobado que, en un procedimiento específico de extrusión reactiva, es posible obtener cocondensados de bloques de policarbonato-polisiloxano de alta calidad, especialmente con elevada estabilidad en masa fundida y buena aptitud de procesado. El procedimiento de acuerdo con la invención además tiene la ventaja de no requerir disolventes y menos o ninguna etapa de purificación posterior en comparación con los procedimientos de la técnica anterior.

Se ha reconocido que, sorprendentemente, los procedimientos conocidos de extrusión reactiva, como se describen, por ejemplo, en los documentos US 5414054 y US 5821321, no conducen a cocondensados de bloques de alto peso molecular deseados, en el caso de los bloques seleccionados de siloxano de la invención. Esto resultó sorprendente ya que, en las aplicaciones de US mencionadas, la incorporación del componente de siloxano en el policarbonato por medio de extrusión reactiva resultó posible. En este caso, al contrario, no se logró ni la incorporación del bloque de siloxano ni un aumento del peso molecular.

Se encontró de forma adicional, sorprendentemente, la adición de sales de ácido débil al siloxano podía acelerar la condensación. Sorprendentemente, se encontró que, mediante la adición de determinadas sales de ácido débil al siloxano, el tiempo de residencia en el reactor se podía reducir significativamente sin afectar por ello a la estabilidad en masa fundida del copolímero resultante. De este modo, el rendimiento en el reactor se pudo aumentar de manera considerable.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento de extrusión reactiva para la preparación de cocondensados de bloques de policarbonato-polisiloxano, en el que al menos un polidialquil siloxano con terminación de hidroxiarilo (componentes de siloxano) se hace reaccionar con al menos un policarbonato en la masa fundida en una combinación de reactor que consiste en un reactor preliminar y un reactor de alta viscosidad a temperaturas dentro del intervalo de 330 °C a 370 °C (en cada caso presentes en el reactor de alta viscosidad) y presiones de 0,03 a 5 mbar (en cada caso presentes en el reactor de alta viscosidad), preferentemente en presencia de un catalizador.

El reactor preliminar usado es preferentemente un extrusor de husillo individual o doble, de forma especialmente preferida un extrusor de husillo doble.

El procedimiento de extrusión reactiva se lleva a cabo preferentemente en al menos un procedimiento de dos etapas, en el que la combinación de reactor preferentemente consiste en un extrusor de husillo individual o doble y un reactor de alta viscosidad, y los productos de disociación de peso molecular reducido formados se retiran mediante vaporización a presión reducida. En el extrusor de husillo individual o doble, se funde el policarbonato, y se añaden también materias primas adicionales tales como el componente de silicona y cualesquiera catalizadores, opcionalmente en forma de lotes maestros. Además, la mezcla y la reacción preliminar de los componentes se ven afectados en este caso. El producto preliminar se alimenta a continuación en el reactor de alta viscosidad en el que reacciona completamente para proporcionar un producto de policondensación con suministro simultáneo de energía térmica y mecánica a presión reducida. Los productos de disociación volátiles de bajo peso molecular (productos de condensación de bajo peso molecular como fenol) y otros constituyentes de bajo peso molecular se pueden extraer en el reactor preliminar (extrusor de husillo individual o doble), aguas abajo del reactor preliminar y/o en el reactor de alta viscosidad. En una realización preferida, los constituyentes de bajo peso molecular se retiran a presión reducida en la etapa preliminar del reactor preliminar. Preferentemente, esto se hace en dos etapas de vacío, en cuyo caso la primera etapa de vacío se lleva a cabo preferentemente a una presión absoluta de 10 a 800 mbar y más preferentemente a una presión absoluta de 50 a 500 mbar, y la segunda etapa de vacío preferentemente a una presión absoluta de 0,1 a 100 mbar y más preferentemente a una presión absoluta de 0,5 a 50 mbar. La reacción en el reactor

de alta viscosidad se lleva a cabo asimismo a presión reducida. La presión reducida es de 0,001 mbar a 50 mbar, preferentemente de 0,05 mbar a 40 mbar, de forma especialmente preferida de 0,02 a 30 mbar y del modo más preferentemente de 0,03 a 5 mbar absolutos.

Los reactores de alta viscosidad usados de acuerdo con la invención son aparatos apropiados para el procesamiento de materiales de alta viscosidad, que proporcionan el tiempo de residencia suficiente con buena mezcla y someten la masa fundida a la presión reducida necesaria de acuerdo con la invención. La bibliografía de patente describe numerosos aparatos que cumplen estos requisitos en principio, y que se pueden usar de acuerdo con la invención. Por ejemplo, es posible usar reactores de acuerdo con los documentos EP 460 466 (LeA27024), EP 528 210, EP 638 354, EP 715 881, EP 715 882, EP 798 093, o aquellos de acuerdo con EP 329 092, de acuerdo con EP 517 068, EP 1 436 073 o el documento WO 20021114, o aquellos de acuerdo con EP 222 599.

Se otorga preferencia al uso de un reactor de acuerdo con el documento EP 460 466 (LeA27024), que tiene autolimpieza cinemática, y consiste en dos o más ejes paralelos que rotan en el mismo sentido, sobre los cuales existe una compensación axial, discos no necesariamente circulares con separadores distribuidos en la circunferencia de los mismos, y alojamiento circundante. Este reactor/mezclador se caracteriza porque todas las superficies de los separadores se limpian de forma cinemática, especialmente con ejes que rotan a igual velocidad, en cualquier sección a través del mezclador, siendo todas las superficies de los separadores que apuntan hacia afuera de un eje concéntricas con respecto al centro de rotación si se limpian por medio del alojamiento, pero por el contrario tienen aproximadamente una separación de eje como radio de curvatura, son convexas y se limpian por medio del eje adyacente o los separadores del mismo, ya que, especialmente con rotores que giran a igual velocidad, todas las superficies que apuntan hacia adentro de los separadores de un eje, en cualquier sección radial del mezclador, tienen aproximadamente una separación de eje como radio de curvatura, son cóncavas y se limpian por medio de los separadores de otro eje adyacente. Para una mejor mezcla, la masa fundida se puede conducir a través de elementos de mezcla adicionales. Por ejemplo, se puede usar una mezcla estática entre el reactor preliminar y el reactor de alta viscosidad.

Para la descarga de los cocondensados que han reaccionado a partir del reactor de alta viscosidad, de acuerdo con la invención, se usa un tornillo de husillo individual o un tornillo de husillo doble o bomba de engranajes. Opcionalmente, también se pueden alimentar aditivos y/o mezclas y se puede mezclar. Las mezclas se pueden homogeneizar en la unidad de descarga o en un mezclador estático aguas abajo. La masa fundida se forma por medio de una o más boquillas y se tritura con un aparato de formación de microgránulos de acuerdo con la técnica anterior.

A través del procedimiento de acuerdo con la invención, los cocondensados de bloques correspondientes se pueden obtener con tiempos de reacción reducidos. "Tiempo de reacción reducido" en el presente contexto significa el tiempo de reacción que se requiere para condensar el policarbonato de bajo peso molecular (a partir del estado fundido) con el cocondensado de bloques que tiene una viscosidad objetivo y el componente de siloxano incorporado. Preferentemente, el tiempo de reacción es menor de una hora, de forma especialmente preferida menor de 50 minutos y lo más preferentemente menor de 40 minutos. En una realización particularmente preferida, el tiempo de reacción es menor de 30 minutos y de forma especialmente preferida menor de 20 minutos.

El producto de la invención obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención es preferentemente destacable por las siguientes características: una elevada estabilidad en masa fundida a temperaturas de procesamiento elevadas (de 280 a 350 °C) y elevada viscosidad estructural. Estas características se pueden encontrar también en productos convencionales, es decir, aquellos obtenidos por medio de un procedimiento de interfaz, pero la estabilidad en masa fundida es menor que la viscosidad estructural no es tan marcada. Además, el cocondensado de bloques de la invención exhibe un espesor de pared crítico más elevado en comparación con el policarbonato basado en bisfenol A.

"Alquilo C₁-C₄" en el contexto de la invención es, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo; "alquilo C₁-C₆" es adicionalmente, por ejemplo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neopentilo, 1- etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3- metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo; "alquilo C₁-C₁₀" es adicionalmente, por ejemplo, n-heptilo y n-octilo, pinacilo, adamantilo, los mentilos isoméricos, n-nonilo, n-decilo; alquilo C₁-C₃₄ es adicionalmente, por ejemplo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Lo mismo resulta aplicable al radical alquilo correspondiente, por ejemplo, en radicales aralquilo o alquililarilo, alquilfenilo o alquilcarbonilo. Los radicales alquileno en los correspondientes radicales hidroxialquilo o aralquilo o alquililarilo son, por ejemplo, radicales alquileno que corresponden a los radicales alquilo anteriores.

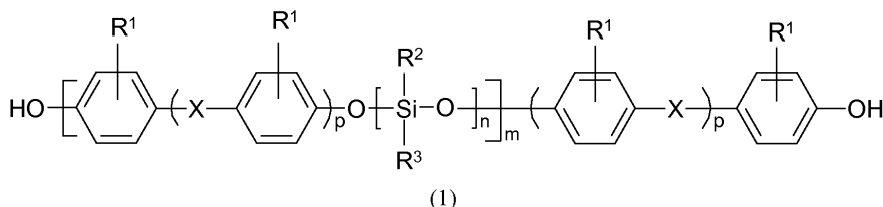
"Ariilo" es un radical aromático carbocíclico que tiene de 6 a 34 átomos de carbono de cadena principal. Lo mismo resulta aplicable al resto aromático de un radical arilalquilo, también denominado aralquilo, y a constituyentes arilo de grupos más complejos, por ejemplo, radicales arilcarbonilo.

Los ejemplos de "arilo C₆-C₃₄" son fenilo, o-, p-, m-tolilo, naftilo, fenantrenilo, antraceno o fluorenilo.

"Aralalquilo" o "aralquilo" es en cada caso independientemente un radical alquilo de cadena lineal o cíclica, ramificado o no ramificado, como se ha definido anteriormente, que puede presentar sustitución individual, múltiple o completa por radicales arilo como se ha definido con anterioridad.

En el contexto de la presente invención, ppm y ppb - a menos que se afirme lo contrario - se comprende que hacen referencia a partes en peso.

El componente de siloxano usado es preferentemente un polisiloxano de fórmula (1)



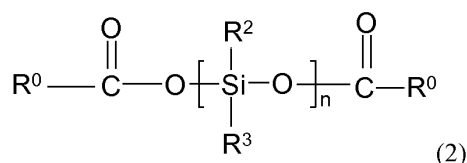
en la que

- 10 R^1 es H, Cl, Br o alquilo C_1 a C_4 , preferentemente H o metilo, y de forma especialmente preferida H,
 R^2 y R^3 son iguales o diferentes y cada uno está seleccionado independientemente entre arilo, alquilo C_1 a C_{10} y alquilarilo C_1 a C_{10} , preferentemente R^2 y R^3 son metilo,
X es un enlace sencillo, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, alquilenio C_1- a C_6 , alquilideno C_2 a C_5 , cicloalquilideno C_5 a C_{12} o arileno C_6 a C_{12} que puede estar opcionalmente condensado a anillos aromáticos adicionales que contienen heteroátomos, siendo X preferentemente un enlace sencillo,
15 alquilenio C_1 a C_5 , alquilideno C_2 a C_5 , cicloalquilideno C_5 a C_{12} , $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, siendo X más preferentemente un enlace individual, isopropilideno, cicloalquilideno C_5- a C_{12} u oxígeno, y lo más preferentemente isopropilideno,
n es un número de 1 a 500, preferentemente de 10 a 400, de forma especialmente preferida de 10 a 100, lo más preferentemente de 20 a 60,
m es un número de 1 a 10, preferentemente de 1 a 6, de forma especialmente preferida de 2 a 5, y
20 p es 0 o 1, preferentemente 0,
y el valor de n veces m está preferentemente entre 12 y 400, más preferentemente entre 15 y 200.

El peso molecular promedio expresado en peso del componente de siloxano es preferentemente de 3000 a 20 000 g/mol, determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y Patrón de BPA (Bisfenol A), y de forma especialmente preferida 3500-15 000 g/mol.

- 25 Se otorga preferencia de forma muy particular al uso, como componente de siloxano, de siloxanos con terminación de hidroxiarilo de fórmula (1) en los que los radicales R^2 y R^3 son ambos metilo y el radical R^1 es hidrógeno, y p es 0.

Los siloxanos de fórmula (1) se pueden preparar por medio de un procedimiento que incluye la etapa de reacción de un α,ω -bisaciloxi-polidialquilsiloxano lineal de fórmula general (2) con al menos un compuesto aromático que tiene al menos dos grupos hidroxifenólicos, en el que la fórmula general (2) es



- 30 en la que
 R^0 es arilo, alquilo C_1 a C_{10} o alquilarilo C_1 a C_{10} ,
 R^2 y R^3 son iguales o diferentes y cada uno está seleccionado independientemente entre arilo, alquilo C_1 a C_{10} y alquilarilo C_1 a C_{10} , preferentemente R^2 y R^3 son ambos metilo, y
35 n es un número de 1 a 500, preferentemente de 10 a 400, de forma especialmente preferida de 10 a 100, lo más preferentemente de 20 a 60,

y en la que el compuesto de fórmula (2) y el compuesto aromático se hacen reaccionar en una relación molar tal que la relación de los grupos hidroxilo fenólicos en el compuesto aromático con respecto a los grupos aciloxi en el compuesto de fórmula (2) sea menor de 2,0.

- 40 En una realización particularmente preferida, el compuesto aromático que tiene al menos dos grupos hidroxifenólicos es un compuesto bisfenólico o un oligómero con funcionalidad de hidroxilo del mismo.

La preparación del siloxano de fórmula (1) se lleva a cabo preferentemente en un disolvente inerte, preferentemente seleccionado entre hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno, clorobenceno y similares, y los ácidos orgánicos polares, tales como ácido acético y otros ácidos carboxílicos orgánicos C₃ a C₆. La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador, que está preferentemente seleccionado entre sales metálicas de ácidos orgánicos, tales como acetato de sodio o potasio. También se pueden usar otros catalizadores conocidos en la técnica para las reacciones catalizadas de condensación de siloxano.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el componente de siloxano de fórmula (1) se usa preferentemente en una cantidad de un 0,5 a un 50 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 40 % en peso, de forma especialmente preferida de un 2 a un 20 %, lo más preferentemente de un 2,5 a un 10 % en peso, y en particular de un 2,5 % a un 7,5 % en peso, basado en cada caso en el policarbonato usado.

Los policarbonatos en el contexto de la presente invención son tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos.

Los policarbonatos para uso de acuerdo con la invención, incluyendo los poliéstercarbonatos, se pueden preparar por medio del procedimiento de interfaz conocido con fosgeno o mediante el procedimiento conocido de transesterificación en masa fundida. Los policarbonatos preparados por medio de transesterificación en masa fundida resultan particularmente preferidos.

Parte, preferentemente hasta un 80 % en moles, más preferentemente de un 20 % en moles hasta un 50 % en moles, de los grupos carbonato de los policarbonatos apropiados de acuerdo con la presente invención pueden estar sustituidos por grupos aromáticos de éster dicarboxílico. Dichos policarbonatos, que contienen tanto radicales ácidos de ácido carbónico como radicales ácidos de ácidos dicarboxílicos aromáticos incorporados en la cadena de la molécula, son, para ser exactos, poliéstercarbonatos aromáticos. Por cuestiones de simplicidad, quedan abarcados en la presente solicitud por la expresión integradora de policarbonatos aromáticos termoplásticos.

Los policarbonatos se preparan de manera conocida a partir de difenoles, derivados de ácido carbónico, opcionalmente agentes de terminación de cadena y opcionalmente agentes de ramificación, con sustitución de una parte de los derivados de ácido carbónico por ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de ácidos dicarboxílicos para la preparación de poliéstercarbonatos, específicamente por unidades estructurales de éster dicarboxílico aromático de acuerdo con las unidades estructurales de carbonato a sustituir en los policarbonatos aromáticos.

A modo de ejemplo para la preparación de los policarbonatos, se hace referencia en este caso a Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volumen 9, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney 1964.

Los difenoles apropiados para el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de policarbonatos se han descrito muchas veces en la técnica anterior.

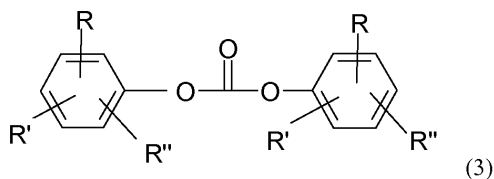
Los difenoles apropiados son, por ejemplo, hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenilo, bis(hidroxifenil)alcanos, bis(hidroxifenil)sulfuros, bis(hidroxifenil) éteres, bis(hidroxifenil) cetonas, bis(hidroxifenil) sulfonas, bis(hidroxifenil) sulfóxidos, α,α' -bis(hidroxifenil)diisopropilbencenos y compuestos alquilados, alquilados-anillo y halogenados-anillo de los mismos.

Los difenoles preferidos son 4,4'-dihidroxidifenil, 2,2-bis(4-hidroxifenil)1-fenilpropano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)feniletano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil)2-metilbutano, 1,3-bis[2-(4-hidroxifenil)2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano, bis(3,5 -dimetil-4-hidroxi- fenil)metano, 2,2-bis(3,5 -dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil) sulfona, 2,4- bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)2-metilbutano y 1,3-bis[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)2-propil]benceno.

Difenoles particularmente preferidos son 4,4'-hidroxidifenilo, 1,1-bis(4-hidroxifenil)feniletano y 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano. Estos y otros compuestos de di-hidroxiarilo apropiados se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 3 832 396, FR-A 1 561 518, en H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964, p. 28 ff.; p.102 ff. y en D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker Nueva York 2000, p. 72 ff.

En el caso de los homopolicarbonatos, únicamente se usa un difenol; en el caso de los copolicarbonatos, se usa una pluralidad de difenoles; se aprecia que los difenoles usados, y también todas las otras sustancias químicas y coadyuvantes añadidos a la síntesis, se pueden contaminar con las impurezas que se originan a partir de su propia síntesis, manipulación y almacenamiento, aunque resulta deseable trabajar con materias primas de máxima limpieza.

Los carbonatos de diarilo apropiados para la reacción con los compuestos de dihidroxiarilo en la transesterificación en masa fundida son aquellos de fórmula general (3)



en la que

R, R' y R'' son iguales o diferentes y cada uno es de forma independientemente, hidrógeno, alquilo C₁-C₃₄ lineal o ramificado, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄, R puede ser de forma adicional -COO-R''' donde R''' es hidrógeno, un alquilo C₁-C₃₄ lineal o ramificado, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄.

Los carbonatos de diarilo preferidos son, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonatos de metilfenil fenilo y carbonatos de di(metilfenilo), carbonato de 4-etilfenil fenilo, carbonato de di(4-etilfenilo), carbonato de 4-n-propilfenil fenilo, carbonato de di(4-n-propilfenilo), carbonato de 4-isopropilfenil fenilo, carbonato de di(4-isopropilfenilo), carbonato de 4-n-butilfenil fenilo, carbonato de di(4-n-butilfenilo), carbonato de 4-isobutilfenil fenilo, carbonato de di(4-isobutilfenilo), carbonato de 4-terc-butilfenil fenilo, carbonato de di(4-terc-butilfenilo), carbonato de 4-n-pentilfenil fenilo, carbonato de di(4-n-pentilfenilo), carbonato de 4-n-hexilfenil fenilo, carbonato de di(4-n-hexilfenilo), carbonato de 4-isooctilfenil fenilo, carbonato de di(4-isooctilfenilo), carbonato de 4-n-nonilfenil fenilo, carbonato de di(4-n-nonilfenilo), carbonato de 4-ciclohexilfenil fenilo, carbonato de di(4-ciclohexilfenilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)fenil fenilo, carbonato de di[4-(1-metil-1-feniletil)fenilo], carbonato de bifenil-4-il fenilo, carbonato de di(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-naftil)fenil fenilo, carbonato de 4-(2-naftil)fenil fenilo, carbonato de di[4-(1-naftil)fenilo], carbonato de di[4-(2-naftil)fenilo], carbonato de 4-fenoxifenil fenilo, carbonato de di(4-fenoxifenilo), carbonato de 3-pentadecilfenil fenilo, carbonato de di(3-pentadecilfenilo), carbonato de 4-tritilfenil fenilo, carbonato de di(4-tritilfenilo), carbonato de (metil salicilato) fenilo, carbonato de di(metil salicilato), carbonato de (etil salicilato) fenilo, carbonato de di(etil salicilato), carbonato de (n-propil salicilato) fenilo, carbonato de di(n-propil salicilato), carbonato de (isopropil salicilato) fenilo, carbonato de di(isopropil salicilato), carbonato de (n-butil salicilato) fenilo, carbonato de di(n-butil salicilato), carbonato de (isobutil salicilato) fenilo, carbonato de di(isobutil salicilato), carbonato de (terc-butil salicilato) fenilo, carbonato de di(terc-butil salicilato), carbonato de di(fenil salicilato) y carbonato de di(bencil salicilato).

Los compuestos de diarilo particularmente preferidos son carbonato de difenilo, carbonato de 4-terc-butilfenilo, carbonato de di(4-terc-butilfenilo), carbonato de bifenil-4-ilfenilo, carbonato de di(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)fenil fenilo, carbonato de di[4-(1-metil-1-feniletil)fenilo] y carbonato de di(metil salicilato).

Se otorga preferencia muy particular a carbonato de difenilo. Es posible usar bien un carbonato de diarilo o bien diversos carbonatos de diarilo.

Los carbonatos de diarilo también se pueden usar con contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo a partir de los cuales se han preparado. Los contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo pueden constituir hasta un 20 % en peso, preferentemente hasta un 10 % en peso, más preferentemente hasta un 5 % en peso y lo más preferentemente hasta un 2 % en peso.

Los policarbonatos se pueden modificar de manera consciente y controlada por medio del uso de cantidades pequeñas de agentes de terminación de cadena y agentes de ramificación. Los agentes de terminación de cadena apropiados y los agentes de ramificación se conocen a partir de la bibliografía. Algunos se describen, por ejemplo, en el documento DE-A- 38 33 953. Agentes de terminación de cadena preferentemente usados son fenol o alquilfenoles, en particular fenol, p-terc-butilfenol, isooctilfenol, cumilfenol, los ésteres de ácido clorocarbónico de los mismos o cloruros ácidos de ácidos monocarboxílicos o mezclas de estos agentes de terminación de cadena. Los agentes de terminación de cadena preferidos son fenol, cumilfenol, isooctilfenol, para-terc-butilfenol y en particular fenol.

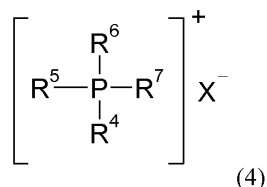
Los ejemplos de compuestos apropiados como agentes de ramificación son compuestos alifáticos o aromáticos que tienen al menos tres, preferentemente tres o cuatro grupos hidroxilo. Los ejemplos particularmente apropiados que tienen más de tres grupos hidroxilo fenólicos son floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri(4-hidroxifenil)hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri(4-hidroxifenil)heptano, 1,3,5-tri(4-hidroxifenil)benceno, 1,1,1-tri(4-hidroxifenil)etano, tri(4-hidroxifenil)fenil-metano, 2,2-bis(4,4-bis(4-hidroxifenil)ciclohexil)propano, 2,4-bis(4-hidroxifenilisopropil)fenol, tetra(4-hidroxifenil)metano.

Los ejemplos de otros compuestos trifuncionales apropiados como agentes de ramificación son ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro cianúrico y 3,3-bis(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

Los agentes de ramificación particularmente preferidos son 3,3-bis(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol y 1,1,1-tri(4-hidroxifenil)etano.

Los catalizadores usados en el procedimiento de transesterificación en masa fundida para la preparación de policarbonatos pueden ser catalizadores básicos conocidos en la bibliografía, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino

o metal alcalino térreo y óxidos y/o sales de onio, por ejemplo, sales de amonio o fosfonio. Se otorga preferencia al uso de sales de onio en la síntesis, más preferentemente sales de fosfonio. Dichas sales de fosfonio son, por ejemplo, aquellas de fórmula general (4)



5 en la que

R^{4-7} son radicales alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ o cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_6$, opcionalmente sustituidos idénticos o diferentes, preferentemente metilo o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, más preferentemente metilo o fenilo, y

10 X^- es un anión seleccionado entre el grupo de hidróxido, sulfato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, carbonato, haluro, preferentemente cloruro y alcóxido o aróxido de fórmula $-\text{OR}^8$, donde R^8 es un arilo radical $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ opcionalmente sustituido, arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{15}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_6$ o alquilo- $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, preferentemente fenilo.

Los catalizadores particularmente preferidos son cloruro de tetrafenilfosfonio, hidróxido de tetrafenilfosfonio y fenóxido de tetrafenilfosfonio, otorgándose preferencia muy particular a fenóxido de tetrafenilfosfonio.

Preferentemente, los catalizadores se usan en cantidades de 10^{-8} a 10^{-3} mol, más preferentemente en cantidades de 10^{-7} a 10^{-4} mol, basado en un mol de compuesto de dihidroxiarilo.

15 Opcionalmente, también es posible usar cocatalizadores con el fin de aumentar la velocidad de policondensación.

Estos pueden ser, por ejemplo, sales alcalinas de metales alcalinos o metales alcalino térreos, tales como hidróxidos, alcóxidos $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ opcionalmente sustituidos y aróxidos $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ de litio, sodio y potasio, preferentemente hidróxidos, alcóxidos $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ opcionalmente sustituidos o aróxidos $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ de sodio. Se otorga preferencia a hidróxido de sodio, fenóxido de sodio o sal de disodio de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

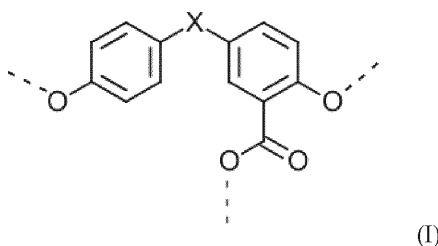
20 Si se suministran iones de metal alcalino o metal alcalino térreo en forma de sus sales, las cantidades de iones de metal alcalino o alcalino térreo, determinadas, por ejemplo, por medio de espectroscopía de absorción atómica, son de 1 a 500 ppb, preferentemente de 5 a 300 ppb y lo más preferentemente de 5 a 200 ppb, basado en el policarbonato objeto de formación. En realizaciones preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención, no obstante, no se usan sales de metales alcalinos.

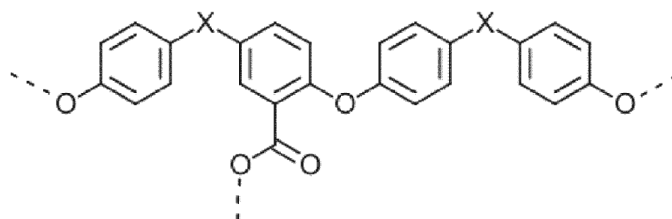
25 El rendimiento de la síntesis de policarbonato puede ser continuo o por lotes.

En una realización particular, se usan policarbonatos que tienen un contenido de agua de un 0,01 a un 0,40 y preferentemente de un 0,05 a un 0,35 % en peso.

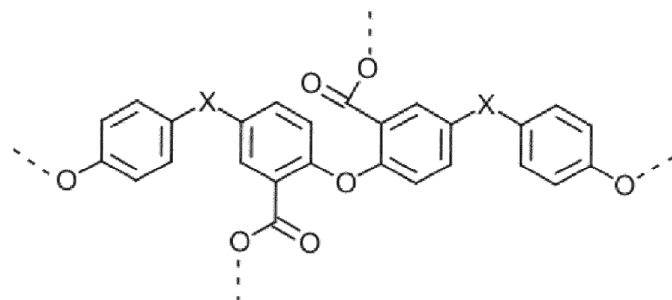
30 Preferentemente, el policarbonato tiene un peso molecular promedio expresado en peso de 16 000 a 28 000 g/mol, preferentemente de 17 000 a 27 000 g/mol, y de forma especialmente preferida de 18 000 a 26 500 g/mol, determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y patrón de BPA (bisfenol A), y grupos fenólicos OH en una cantidad de 250 ppm a 1000 ppm, preferentemente de 300 a 900 ppm y de forma especialmente preferida de 350 a 800 ppm. En una realización preferida, el policarbonato tiene una viscosidad relativa en solución (eta rel) de 1,16 a 1,30, preferentemente de 1,17 a 1,28 y más preferentemente de 1,18 a 1,27, determinada en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C usando un viscosímetro de Ubbelohde.

35 En una realización particularmente preferida, se usan policarbonatos que contienen estructuras particulares de re-disposición. Los policarbonatos para uso en la presente realización contienen al menos una, más preferentemente más de una, de las siguientes estructuras (I) a (IV):

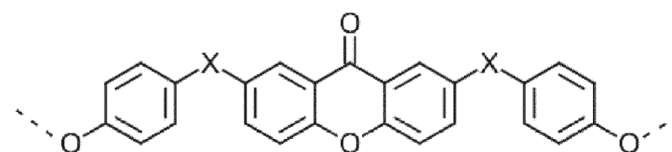




(II)



(III)



(IV)

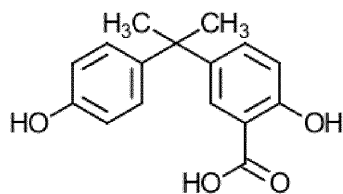
en la que

los anillos fenilo están sustituidos o independientemente mono o disustituidos por alquilo C₁ a C₈ y/o halógeno, preferentemente alquilo C₁ a C₄, más preferentemente metilo, y X es un enlace sencillo, alquileno C₁ a C₆, alquilideno C₂ a C₅ o cicloalquilideno C₅ a C₆, preferentemente un enlace sencillo o alquileno C₁ a C₄, y de forma especialmente preferida isopropilideno, los enlaces indicados por --- en las unidades estructurales (I) a (IV) son cada uno de ellos parte del grupo carboxilato.

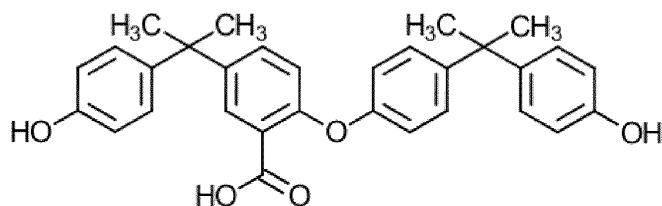
En una realización preferida la cantidad de unidades estructurales (I) a (IV) representan en total de 60 a 1500 ppm, más preferentemente de 70 a 1200 ppm, y lo más preferentemente de 80 a 850 ppm (determinado tras hidrólisis, basado en el policarbonato).

Las estructuras de re-disposición mencionadas pueden aparecer en diferentes cantidades y relaciones unas con respecto a otras. Las cantidades de las mismas se pueden determinar por medio de hidrólisis total de la composición de policarbonato.

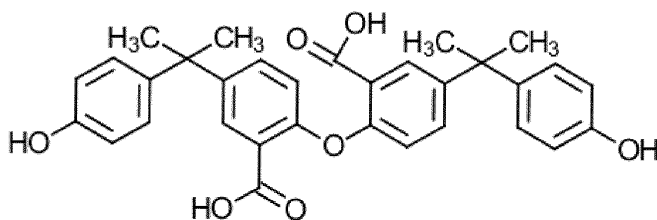
Con el fin de determinar la cantidad de estructuras de re-disposición, el policarbonato particular se somete a hidrólisis total y se forman de este modo los correspondientes productos de degradación de las fórmulas (Ia) a (IVa), cuya cantidad se determina por medio de HPLC. (Esto se puede hacer, por ejemplo, como se muestra a continuación: se hidroliza la muestra de policarbonato a reflujo por medio de hidróxido de sodio. Se acidifica la solución correspondiente y se concentra a sequedad. Se disuelve el residuo resultante en acetonitrilo y se determinan los compuestos fenólicos de las fórmulas (Ia) y (IVa) por medio de HPLC con detección UV:



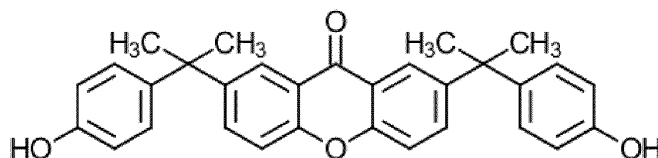
(Ia)



(IIa)



(IIIa)



(IVa)

Preferentemente, la cantidad del compuesto de fórmula (Ia) liberado es de 20 a 800 ppm, más preferentemente de 25 a 700 ppm y de forma especialmente preferida de 30 a 500 ppm, basado en el policarbonato.

- 5 Preferentemente, la cantidad del compuesto de fórmula (IIa) liberado es de 0 (es decir, por debajo del límite de detección de 10 ppm) a 100 ppm, más preferentemente de 0 a 80 ppm, y de forma especialmente preferida de 0 a 50 ppm, basado en el policarbonato.

Preferentemente, la cantidad del compuesto de fórmula (IIIa) liberado es de 10 a 800 ppm, más preferentemente de 10 a 700 ppm y más preferentemente de 20 a 600 ppm, y lo más preferentemente de 30 a 350 ppm, basado en el policarbonato.

- 10 Preferentemente, la cantidad del compuesto de fórmula (IVa) liberado es de 0 (es decir, por debajo del límite de detección de 10 ppm) a 300 ppm, preferentemente de 10 a 250 ppm, y lo más preferentemente de 20 a 200 ppm, basado en el policarbonato.

Por motivos de simplificación, la cantidad de las estructuras de fórmula (I) a (IV) se iguala a la cantidad respectiva de los compuestos de fórmula (Ia) a (IVa) liberados.

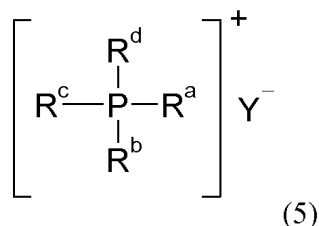
- 15 Cuando los policarbonatos usados de acuerdo con la invención contienen estructuras de re-disposición (I) a (IV), también están presentes en los condensados obtenidos de acuerdo con la invención.

Se otorga preferencia a la reacción del policarbonato para su uso de acuerdo con la invención y el siloxano para su uso de acuerdo con la invención por medio de los catalizadores. También es posible en principio llevar a cabo la reacción sin catalizador, pero en ese caso puede resultar necesario aceptar temperaturas elevadas y tiempos de residencia prolongados.

- 20

Los catalizadores apropiados para el procedimiento de acuerdo con la invención son, por ejemplo, catalizadores de amonio, por ejemplo, hidróxido de tetrametilamonio, acetato de tetrametilamonio, fluoruro de tetrametilamonio, tetrafenilboronato de tetrametilamonio, hidróxido de dimetilfenilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, tetrafenilboronato de cetiltrimetilamonio y fenóxido de cetiltrimetilamonio.

- 25 Los catalizadores especialmente preferidos son catalizadores de fosfonio de fórmula (5):



donde R^a , R^b , R^c y R^d pueden ser alquilos C_1 - C_{10} , arilos C_6 - C_{14} , arilalquilos C_7 - C_{15} o cicloalquilos C_5 - C_6 idénticos o diferentes, preferentemente metilo o arilos C_6 - C_{14} , más preferentemente metilo o fenilo, e Y^- puede ser un anión tal como hidróxido, sulfato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, carbonato o un haluro, preferentemente cloruro o un alcóxido o aróxido de fórmula $-OR^e$ donde R^e puede ser un arilo C_6 - C_{14} , arilaquilo C_7 - C_{15} o cicloalquilo C_5 - C_6 , preferentemente fenilo.

Los catalizadores particularmente preferidos son cloruro de tetrafenilfosfonio, hidróxido de tetrafenilfosfonio y fenóxido de tetrafenilfosfonio, otorgándose preferencia muy particular a fenóxido de tetrafenilfosfonio.

Preferentemente, el catalizador se usa en cantidades de un 0,0001 a un 1,0 % en peso, preferentemente de un 0,001 a un 0,5 % en peso, de forma especialmente preferida de un 0,005 a un 0,3 % en peso y lo más preferentemente de un 0,01 a un 0,15 % en peso, basado en la composición total.

El catalizador se puede usar solo o en forma de mezcla de catalizadores y se puede añadir en sustancia o en forma de solución, por ejemplo, en agua o en fenol (por ejemplo, como cocrystal con fenol).

Los catalizadores apropiados para el procedimiento de acuerdo con la invención son los mencionados anteriormente, que se introducen en la reacción bien por medio de un lote maestro con un policarbonato apropiado, especialmente el policarbonato de la invención descrito anteriormente, o bien se pueden añadir por separado o además del mismo.

Los catalizadores se pueden usar solos o en forma de mezcla y se pueden añadir en sustancia o en forma de solución, por ejemplo, en agua o en fenol.

Preferentemente, el catalizador se añade en forma pura, mezcla o en forma de lote maestro en el reactor preliminar, preferentemente en un extrusor de husillo doble.

En una realización preferida, la reacción del siloxano y el policarbonato se lleva a cabo en presencia de al menos una sal orgánica o inorgánica de un ácido que tiene un valor de pK_A dentro del intervalo de 3 a 7 (25 °C). Los ácidos apropiados incluyen ácidos carboxílicos, preferentemente ácidos carboxílicos C_2 - C_{22} , tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido laurico, ácido benzoico, ácido 4-metoxibenzoico, ácido 3-metilbenzoico, ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido p-tolilacético, ácido 4-hidroxibenzoico y ácido salicílico, ésteres parciales de poli(ácidos carboxílicos), tales como monésteres de ácido succínico, ésteres parciales de ácido fosfórico, tales como ésteres de ácido mono- y diorgano fosfórico, ácidos carboxílicos alifáticos ramificados, tales como ácido 2,2-dimetilpropanoico, ácido 2,2-dimetilbutanoico, ácido 2,2-dimetilpentanoico y ácido 2-etilhexanoico.

Preferentemente, la sal orgánica o inorgánica se usa además del catalizador de fórmula (5); y en la presente realización la sal orgánica o inorgánica actúa como co-catalizador.

Preferentemente, la sal orgánica o inorgánica está seleccionada entre el grupo que consiste en sales de metal alcalino, sales de metal alcalino térreo, sales de amonio cuaternario y sales de fosfonio cuaternario. Las sales de amonio cuaternario apropiadas están seleccionadas entre sales de tetra-(n-butil)amonio, tetrafenilamonio, tetrabencilamonio y cetiltrimetilamonio. Las sales de fosfonio cuaternario útiles están seleccionadas entre sales de tetra-(n-butil)fosfonio, tetrafenilfosfonio, tetrabencilfosfonio y cetil-trimetilfosfonio. Se prefieren especialmente las sales de metal alcalino y metal alcalino térreo.

Las sales orgánicas e inorgánicas útiles son o proceden de hidrogenocarbonato de sodio, hidrogeno carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de litio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de litio, oleato de sodio, oleato de litio, oleato de potasio, benzoato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de litio, sales de disodio, dipotasio y dilitio de bisfenol A. Además, las sales pueden incluir hidrocbonato de calcio, hidrogenocarbonato de bario, hidrogenocarbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de estroncio, carbonato de calcio, carbonato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de estroncio, acetato de calcio, acetato de bario, acetato de magnesio, acetato de estroncio, estearato de calcio, estearato de bario, estearato de magnesio, estearato de estroncio y oleatos respectivos. Estas sales se pueden usar de forma individual o en combinación.

En una realización particularmente preferida, la sal está seleccionada entre el grupo que consiste en sales de metal alcalino y sales de fosfonio de ácidos carboxílicos.

En una realización preferida, la sal procede de un ácido carboxílico.

Las sales orgánicas o inorgánicas se usan preferentemente en cantidades de 0,5 a 1000 ppm, más preferentemente de 1 a 100 ppm, y lo más preferentemente de 1 a 10 ppm, basado en el peso total del siloxano y la sal orgánica o inorgánica. Preferentemente, las sales orgánicas o inorgánicas se usan en cantidades de 0,0005 a 5 mmol/kg, más preferentemente de 0,001 a 1 mmol/kg, y lo más preferentemente de 0,001 a 0,5 mmol/kg, basado en el peso de siloxano, el policarbonato y la sal orgánica o inorgánica.

En una realización preferida, la sal orgánica o inorgánica es una sal de sodio, preferentemente una sal de sodio de un ácido carboxílico y se usa preferentemente en una cantidad tal que el contenido de sodio en el cocondensado de bloques de policarbonato-polisiloxano resultante esté dentro del intervalo de 50 ppb a 100 ppm, preferentemente de 80 ppb a 10 ppm, más preferentemente de 100 ppb a 5 ppm, y en particular de 150 ppb a 3 ppm, basado en el peso total del cocondensado de bloques de policarbonato-polisiloxano objeto de formación. En una realización preferida, la sal orgánica o inorgánica se usa en una cantidad tal que el contenido de sodio en el cocondensado de policarbonato-polisiloxano resultante esté dentro del intervalo de 0,1 ppm a 1000 ppm, preferentemente de 0,2 a 100 ppm, más preferentemente de 0,3 a 10 ppm, y en particular de 0,4 a 5 ppm, basado en el peso total del cocondensado de bloques de policarbonato-polisiloxano objeto de formación. El contenido de sodio del cocondensado se puede determinar, por ejemplo, por medio de espectroscopía de absorción atómica.

La sal orgánica o inorgánica se puede usar sola o como mezcla y se puede añadir en sustancia o en forma de solución. En una realización preferida, la sal orgánica o inorgánica se añade en forma de una mezcla que contiene el siloxano y la sal orgánica o inorgánica. Preferentemente, la mezcla se obtiene por medio de homogeneización del siloxano y la sal orgánica o inorgánica y opcionalmente uno o más compuestos orgánicos polares que tienen hasta 30, preferentemente hasta 20 átomos de carbono, y al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado entre O, N y S, y opcionalmente calentamiento de la mezcla, por ejemplo, hasta una temperatura de 50 °C a 300 °C, hasta que se vuelva transparente y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente. El compuesto orgánico polar se puede retirar antes de la adición de la mezcla al policarbonato o después, preferentemente por medio de destilación.

Los compuestos orgánicos polares apropiados están seleccionados entre el grupo que consiste en cetonas orgánicas, ésteres y alcoholes. De forma particular, se prefieren los alcoholes, especialmente los alcoholes primarios que tienen hasta 20 átomos de carbono, tales como 1-octanol, 1-decanol, 2-etilhexanol, 1-dodecanol, 1,2-octanodiol, alcohol bencílico, etilhexilglicerina y alcohol oleílico. Preferentemente, el compuesto orgánico polar tiene un punto de ebullición menor de 300 °C (a 1,013 bar).

Preferentemente, el cocondensado de bloques de policarbonato-polisiloxano que se puede obtener por medio del procedimiento de acuerdo con la invención, tiene una viscosidad relativa en solución de 1,26 a 1,40, más preferentemente de 1,27 a 1,38 y de forma especialmente preferida de 1,28 a 1,35, determinada en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C usando un viscosímetro de Ubbelohde. Preferentemente, el cocondensado de bloques de policarbonato-polisiloxano que se puede obtener por medio del procedimiento de acuerdo con la invención, tiene un peso molecular promedio expresado en peso de 26.000 a 40.000 g/mol, más preferentemente de 27.000 a 38.000 g/mol, y lo más preferentemente de 28.000 a 35.000 g/mol, determinado por medición de la viscosidad relativa en solución en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C usando un viscosímetro de Ubbelohde.

Es posible añadir aditivos y/o cargas y refuerzos a los cocondensados de bloques de policarbonato-polisiloxano que se pueden obtener por medio del procedimiento de acuerdo con la invención. Preferentemente, los aditivos se usan en cantidades de un 0,0 % en peso a un 5,0 % en peso, preferentemente de un 0 % en peso a un 2,00 % en peso, y lo más preferentemente de un 0 % en peso a un 1,00 % en peso. Los aditivos son aditivos poliméricos convencionales, los cuales se describen por ejemplo a continuación en los documentos EP-A 0 839 623, WO-A 96/15102, EP A 0 500 496 o "Plastics Additives Handbook", Hans Zweifel, 5ª Edición 2000, Hanser Verlag, Munich: retardadores de llama, estabilizadores UV, estabilizadores gamma, antiestáticos, abrillantadores ópticos, mejoradores de flujo, estabilizadores térmicos, pigmentos inorgánicos, agentes de desmoldado o coadyuvantes de procesado. Preferentemente, las cargas y/o refuerzos se pueden usar en cantidades de un 0% en peso a un 50 % en peso, preferentemente de un 0 % en peso a un 20 % en peso, más preferentemente de un 0 % en peso a un 12 % en peso, y en particular de un 0 % en peso a un 9 % en peso.

Estos aditivos, cargas y/o refuerzos se pueden añadir a la masa fundida del polímero individualmente o en cualesquiera mezclas deseadas o una pluralidad de mezclas diferentes, y se pueden suministrar específicamente los aditivos directamente durante el transcurso del aislamiento del polímero (por ejemplo por medio de una unidad lateral tal como un extrusor lateral) en forma de sustancia pura o en forma de lote maestro en policarbonato, o también después de la fusión de los gránulos en la etapa de formación de compuestos. Los aditivos o las mezclas de los mismos se pueden añadir a la masa fundida polimérica en forma sólida, es decir, en forma de polvo, o en forma de masa fundida. Otro procedimiento de adición dosificada es el uso de lotes maestros o mezclas de lotes maestros de los aditivos o mezclas de aditivos.

En una realización preferida, la composición polimérica comprende estabilizadores térmicos o estabilizadores de procesado. Preferentemente, los fosfitos y fosfonitos son apropiados, y también a las fosfinas. Los ejemplos son fosfito de trifenilo, fosfito de difenil alquilo, fosfito de fenil dialquilo, fosfito de tri(nonilfenilo), fosfito de trilaruilo, fosfito de

trioctadecilo, difosfito de diestearil pentaeritrito, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisododecil pentaeritrito, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritrito, difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritrito, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritrito, difosfito de diisododecilo pentaeritrito, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil) pentaeritrito, difosfito de bis(2,4,5-tris-terc-butilfenil) pentaeritrito, trifosfito de triestearilsorbitol, difosfonito de tetraquis (2,4-di-terc-butilfenil)4,4'-bifenileno, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil) metilo, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil) etilo, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metildibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2''-nitro-[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], fosfito de 2-etilhexil (3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo), 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritrito, trifenilfosfina (TPP), trialquilfenilfosfina, bisdifenilfosfinoetano o una trinaftilfosfina. Se prefieren especialmente trifenilfosfina (TPP), Irgafos® 168 (fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo)) y fosfito de tris(nonilfenilo) o mezclas de los mismos.

Adicionalmente, es posible usar antioxidantes fenólicos tales como monofenoles alquilados, tioalquilfenoles alquilados, hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas. Se otorga preferencia particular al uso de Irganox® 1010 (propionato de pentaeritritol 3-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenilo); CAS: 6683-19-8) e Irganox 1076® (2,6-di-terc-butil-4-(octadecanoxicar-boniletil)fenol).

Los absorbedores UV apropiados se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1 308 084 A1, DE 102007011069 A1 y DE 10311063 A1.

Los absorbedores ultravioletas particularmente preferidos son hidroxibenzotriazoles tales como as 2-(3',5'-bis(1,1-dimetilbencil)2'-hidroxifenil)benzotriazol (Tinuvín® 234, BASF SE, Ludwigshafen), 2-(2'-hidroxi-5'-(terc-octil)fenil)benzotriazol (Tinuvín® 329, BASF SE, Ludwigshafen), 2-(2'-hidroxi-3'-(2-butil)5'-(terc-butil)fenil)benzotriazol (Tinuvín® 350, BASF SE, Ludwigshafen), bis(3-(2H-benzotriazolil)2-hidroxi-5-tert-octil)metano, (Tinuvín® 360, BASF SE, Ludwigshafen), 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)5-(hexiloxi)fenol (Tinuvín® 1577, BASF SE, Ludwigshafen) y las benzofenonas 2,4-dihidroxibenzofenona (Chimassorb® 22, BASF SE, Ludwigshafen) y 2-hidroxi-4-(octiloxi)benzofenona (Chimassorb® 81, BASF SE, Ludwigshafen), ácido 2-ciano-3,3-difenil-2-propenoico, éster 2,2-bis[[[2-ciano-1-oxo-3,3-difenil-2-propenil]oxi]metil]1,3-propanedilico (9CI) (Uvinul® 3030, BASF AG Ludwigshafen), 2-[2-hidroxi-4-(2-etilhexil)oxi]fenil-4,6-di(4-fenil)fenil-1,3,5-triazina (Tinuvín® 1600, BASF SE, Ludwigshafen) o tetra etil-2,2'-(1,4-fenilendimetiliden)bismalonato (Hostavin® B-Cap, Clariant AG).

También es posible usar mezclas de estos absorbedores ultravioleta.

Opcionalmente las composiciones poliméricas de la invención pueden comprender agentes de desmoldado. Los agentes de desmoldado particularmente apropiados para la composición de la invención son tetraestearato de pentaeritritol (PETS) o monoestearato de glicerilo (GMS).

Además, también es posible añadir otros polímeros a los cocondensados de bloques que se pueden obtener de acuerdo con la invención, por ejemplo policarbonato, poli(carbonato de éster), poliestireno, copolímeros de estireno, poliésteres aromáticos tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), copolímero de PET-ciclohexanodimetanol (PETG), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poliolefina cíclica, poli- o copoliacrilatos y poli- o copolimetacrilatos, por ejemplo, poli- o copolimetilmetacrilatos (tales como PMMA) y copolímeros con estireno, por ejemplo poliestireno transparente-acrilonitrilo (PSAN), (co)polímeros vinílicos modificados con caucho, tales como copolímero de estireno butadieno acrilonitrilo, poliuretanos termoplásticos, polímeros basados en olefinas cíclicas (por OPAS®, un producto comercial de Ticona).

Los cocondensados de bloques que se pueden obtener por medio del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden procesar de manera conocida para los policarbonatos termoplásticos con el fin de proporcionar moldeados deseados.

En el presente contexto, las composiciones de la invención se pueden convertir, por ejemplo, por medio de prensado en caliente, centrifugación, moldeo por soplado, termoconformación, extrusión o moldeo por inyección hasta productos, moldeos o artículos conformados. También de interés es el uso de sistemas de multicapa. La aplicación puede coincidir con o inmediatamente seguir la conformación de la estructura de base, por ejemplo, por medio de coextrusión o moldeo por inyección de multicomponente. No obstante, la aplicación también puede ser sobre la estructura de base conformada-lista, por ejemplo, por medio de laminado con una película o revestimiento con una solución.

Las láminas o moldeos compuestos por una capa de base y una capa superior/capas superiores opcionales (sistemas de multicapa) se pueden producir por medio de (co)extrusión, descortezamiento directo, revestimiento directo, moldeo con inserto, moldeo con inserto de película u otros procedimientos conocidos por los expertos en la técnica.

Los procedimientos de moldeo por inyección se conocen por parte de los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en "Handbuch Spritzgießen", Friedrich Johannnaber/Walter Michaeli, Munich; Vienna: Hanser, 2001. ISBN 3-446-15632-1 or "Anleitung zum Bau von Spritzgießwerkzeugen", Menges/Michaeli/Mohren, Munich; Vienna: Hanser, 1999, ISBN 3-446-21258-2.

Los procedimientos de extrusión se conocen por parte de los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, para

coextrusión, entre otros, en los documentos EP-A 0 110 221, EP-A 0 110 238 y EP-A 0 716 919. Para detalles del adaptador y el procedimiento de boquilla, véase Johannaber/Ast: "Kunststoff- Maschinenführer", Hanser Verlag, 2000 y en Gesellschaft Kunststofftechnik: "Coextrud- ierte Folien and Platten: Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen and Herstellung, Qualitätssicherung", VDI- Verlag, 1990.

- 5 Los cocondensados de bloques de polisiloxano-policarbonato que se pueden obtener por medio del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar donde se han usado los policarbonatos aromáticos conocidos hasta la fecha, y donde se requieran de forma adicional una buena aptitud de fluidez acoplada con buenas características de desmoldado y elevada tenacidad a baja temperatura y una resistencia química mejorada, por ejemplo para la producción de piezas grandes externas de vehículos a motor y cajas de cambios para uso exterior, y de láminas, cavidades de láminas, piezas eléctricas y electrónicas y memoria óptica. Por ejemplo, los cocondensados de bloques se pueden usar en el sector IT para alojamientos para ordenador y alojamientos multimedia, fundas para teléfonos móviles, y en el sector doméstico, tal como máquinas lavadoras y en el sector deportivo, por ejemplo, como material para cascos.

- 15 En una realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se usan un policarbonato que tiene un contenido de grupos terminales OH de 300 a 900 y un peso molecular promedio expresado en peso (medido con patrón de bisfenol A) y un polidialquilsiloxano con terminación de OH de fórmula (1) que tiene un peso molecular de 3000 a 15000 g/mol (medido con un patrón de bisfenol A), donde R^2 y R^3 en la fórmula (1) son metilo, p es 0 y m es un número de 1,5 a 5.

- 20 La **Figura 1** muestra una representación esquemática de una configuración para la preparación de copolicarbonatos de bloques que contienen siloxano de acuerdo con la invención. El policarbonato y finalmente un lote maestro de catalizador de policarbonato se dosifican por medio de alimentadores gravimétricos (4) y (5) a un extrusor (1). Preferentemente, se usa el extrusor de husillo doble en co-rotación que exhibe una o más secciones de purga. La configuración de husillo está diseñada de acuerdo con el estado de la técnica y, por tanto, no se muestra. El bloque de polisiloxano se almacena en un tanque de almacenamiento (6) y se dosifica al extrusor por medio de una bomba de desplazamiento (7). En una realización preferida, como se muestra en la Figura 1, existen cuatro alojamientos con purga en el extrusor. Se genera vacío por medio de dos bombas de vacío (8) y los vapores, que son apartados del extrusor, se condensan en dos condensadores (9). Las configuraciones con menos, pero con al menos un alojamiento con purga o con únicamente un nivel de vacío aplicado también son de acuerdo con la invención. La masa fundida premezclada y desvolatilizada se transfiere a un reactor (2) de alta viscosidad, que también está conectado a una bomba de vacío (8) y un condensador (9). Tras completar la reacción, los cocondensados de bloques de policarbonato-polisiloxano se descargan del reactor de alta viscosidad por medio de un husillo de descarga (3). Las hebras de polímero se enfrían en un baño de agua (10) y se cortan en un granulador (11).

La **Figura 2** muestra las barras de ensayo con forma de cuña usadas en los ensayos mecánicos.

35 Ejemplos

La invención se describe con detalle a continuación por medio de los ejemplos de trabajo, empleándose los procedimientos de determinación para todos los parámetros correspondientes en la presente invención, en ausencia de cualesquiera descripciones, al contrario.

Determinación del caudal volumétrico en masa fundida (MVR):

- 40 El caudal en masa fundida (MVR) se determina según ISO 1133 (a 300 °C; 1,2 kg), a menos que se hayan descrito otras condiciones.

Determinación de la viscosidad de la solución (eta rel):

Se determinó la viscosidad relativa (η_{rel} ; también denominada eta rel) en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C con un viscosímetro de Ubbelohde.

- 45 Determinación de las estructuras de reconfiguración (Ia) a (IVa):

La muestra de policarbonato se hidroliza por medio de un metóxido de sodio a reflujo. Se acidifica la solución correspondiente y se concentra a sequedad. Se disuelve el residuo seco en acetonitrilo y se determinan los compuestos fenólicos de las fórmulas (Ia) y (IVa) por medio de HPLC con detección UV. Las estructuras (Ia) a (IVa) se caracterizan de forma no ambigua por medio de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

- 50 Microscopía de luz:

Se comprueban las características de incorporación del componente de siloxano por medio de microscopía de luz. La presencia de grandes cantidades (en el intervalo de micrómetro o más) de aceite de silicona es un indicativo de la incorporación física del componente de silicona. No está presente ningún cocondensado de bloques. Si, por el contrario, el tamaño promedio de los dominios de silicona está por debajo de 1 μm , se puede asumir la presencia de

un copolímero de bloques.

Materiales usados:

PC: policarbonato lineal de bisfenol A que tiene grupos terminales basados en fenol de Bayer MaterialScience usado con un índice volumétrico en masa fundida de 59-62 cm³/10 min (medido a 300 °C y una carga de 1,2 kg según ISO 1033). Este policarbonato no contiene ningún aditivo tal como estabilizadores UV, agentes de desmoldado o estabilizadores térmicos. Se preparó el policarbonato por medio de un procedimiento de transesterificación como se describe en DE 102008019503. El policarbonato tiene un contenido de grupo terminal de fenol de aproximadamente 600 ppm.

Componente de siloxano:

Siloxano 1 es un polidimetilsiloxano con terminación de hidroquinona de fórmula (1) (es decir R¹ = H, R², R³ = metilo, p = 0), en la que n = 30 y m = 3, que tienen un contenido de hidróxido de 8,8 mg de KOH/g y una viscosidad de 753 mPas (23 °C). El peso molecular promedio expresado en peso es Mw = 13 000 g/mol, determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) con patrón de bisfenol A; se llevó a cabo la detección por medio de un detector de IR a 1050 cm⁻¹.

El componente de siloxano se puede preparar de acuerdo con el siguiente procedimiento:

En un matraz de reacción equipado con un dispositivo de calentamiento de termostato, agitador magnético, termómetro y condensador de reflujo, se añadieron gota a gota 250 g de un α,ω-bisaciloxipolidimetilsiloxano, con una longitud promedio de cadena de 31,8 unidades de dimetilsiloxi determinado por medio de RMN ²⁹Si y 230 mmoles de grupos terminales aciloxi, durante 4 horas a una solución de 35,1 g (150 mmoles) de bisfenol-A en 50 g de xilenos, 25 g de ácido acético y 0,5 g de acetato de sodio, al tiempo que se calentaba hasta reflujo moderado a 105 °C. Tras completar la adición se agita la solución transparente durante una hora adicional. A continuación, se retiran los disolventes y los volátiles por medio de destilación a vacío a 160 °C y una presión de 3 mbar. Tras enfriar, se filtra el producto bruto sobre un filtro de 3 micrómetros (Seitz K300) para proporcionar 236 g (83 % en teoría) de un líquido transparente incoloro.

Se prepararon los siloxanos 2 a 4 tal y como se describe en la presente memoria a continuación de forma análoga.

Siloxano 2 es un polidimetilsiloxano con terminación de hidroquinona de fórmula (1) (es decir R¹ = H, R², R³ = metilo, p = 0), en la que n = 31,4 y m = 3,7, tiene un contenido de hidróxido de 13,9 mg de KOH/g y una viscosidad de 307 mPas (23 °C). El peso molecular promedio expresado en peso es Mw = 7 800 g/mol, determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) con patrón de bisfenol A; se llevó a cabo la detección por medio de un detector de IR a 1050 cm⁻¹.

Siloxano 3 es un polidimetilsiloxano con terminación de hidroquinona de fórmula (1) (es decir R¹ = H, R², R³ = metilo, p = 0), en la que n = 32 y m = 3, tiene un contenido de hidróxido de 12,5 mg de KOH/g y una viscosidad de 381 mPas (23 °C). El peso molecular promedio expresado en peso es Mw = 9 100 g/mol, determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) con patrón de bisfenol A; se llevó a cabo la detección por medio de un detector de IR a 1050 cm⁻¹.

Siloxano 4 es un polidimetilsiloxano con terminación de hidroquinona de fórmula (1) (es decir R¹ = H, R², R³ = metilo, p = 0), en la que n = 30 y m = 3, tiene un contenido de hidróxido de 14,9 mg de KOH/g y una viscosidad de 320 mPas (23 °C). El peso molecular promedio expresado en peso es Mw = 9 100 g/mol, determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) con patrón de bisfenol A; se llevó a cabo la detección por medio de un detector de IR a 1050 cm⁻¹.

Catalizador:

El catalizador usado es fenóxido de tetrafenilfosfonio de Rhein Chemie Rheinau GmbH (Mannheim, Alemania) en forma de lote maestro. Se usa fenóxido de tetrafenilfosfonio en forma de un cocrystal con fenol y contiene aproximadamente un 70 % de fenóxido de tetrafenilfosfonio. Las cantidades siguientes se basan en la sustancia obtenida en Rhein Chemie (en forma de cocrystal con fenol).

Se usa el lote maestro en forma de una mezcla de 0,25 %. Para ello, se someten 4982 g a aplicación de rotación de 18 g de fenóxido de tetrafenilfosfonio en un mezclador de aro y tambor durante 30 minutos. Se dosifica el lote maestro en una relación de 1:10, de manera que el catalizador está presente con una proporción de un 0,025 % en peso de la cantidad total de policarbonato.

Materiales usados para ejemplos comparativos:

Makrolon 2808®: Policarbonato lineal de Bayer MaterialScience basado en bisfenol A con fenol como grupo terminal con MVR de 9,5.

Lexan® EXL 1414T: Cocondensado de bloques que contiene siloxano lineal de Sabi Innovative Plastics basado en bisfenol A con un MVR de 7,3 preparado por medio de un procedimiento de interfaz.

Lexan EXL 9330: Cocondensado de bloques que contiene siloxano lineal que comprende un retardador de llama de Sabi Innovative Plastics basado en bisfenol A con un MVR de 8,8, preparado por medio de un procedimiento de interfaz.

Ejemplos Comparativos - Extrusor de husillo doble

- 5 Como base para la comparación, en primer lugar, se llevaron a cabo experimentos de acuerdo con la técnica anterior con un extrusor individual de husillo doble. La configuración es, por tanto, similar a la publicada en los documentos US 5414054 y US 5821321.

10 Para la extrusión reactiva, se usa un extrusor de husillo doble (ZSE 27 MAXX de Leistritz Extrusionstechnik GmbH, Nuremberg). El extrusor consiste en 11 partes de alojamiento - véase Figura 1. En la parte de alojamiento 1 se añaden policarbonato y un lote maestro de catalizador, y en los alojamientos 2 y 3 se funden estos componentes. En la parte de alojamiento 4 se añade el componente líquido de silicona. Las partes de alojamiento 5 y 6 sirven para la incorporación del componente de silicona. Los alojamientos 7 a 10 están provistos de orificios de purga con el fin de retirar los productos de condensación. Los alojamientos 7 y 8 se asigna a la primera etapa de vacío, y los alojamientos 9 y 10 a la segunda. La presión reducida en la primera etapa de vacío está entre 250 y 500 mbar de presión absoluta. La presión reducida en la segunda etapa de vacío que se puede encontrar en la Tabla 1 es menor que 1 mbar. En la zona 11, finalmente, se lleva a cabo la acumulación de presión, y posteriormente la descarga a partir del extrusor con la posterior formación de microgránulos. Se analizaron diversos lotes experimentales. En estos, se variaron diversos parámetros de procedimiento tales como velocidad, temperatura de alojamiento y presión en la zona de vacío 2.

Tabla 1: Ejemplos Comparativos

Ej.	PC kg/h	Cat. MB kg/h	Cat. %	Siloxano ¹⁾ kg/h	Velocidad rpm	Vacío 2 mbar abs.	Temp. Alojamiento °C	Visc. eta rel.	Incorporación (microscopía de luz)
1	13,5	1,5	0,25	0,75	100	Presión estándar	330	1,198	no
2	13,5	1,5	0,25	0,75	400	Presión estándar	330	1,198	no
3	13,5	1,5	0,25	0,75	100	Presión estándar	350	1,197	no
4	13,5	1,5	0,25	0,75	400	Presión estándar	350	1,197	no
5	13,5	1,5	0,25	0,75	100	6-8 mbar	330	1,199	no
6	13,5	1,5	0,25	0,75	400	15	330	1,200	no
7	13,5	1,5	0,25	0,75	100	3	350	1,199	no
8	13,5	1,5	0,25	0,75	400	3	350	1,199	no
1) En los ejemplos 1-8 se usó siloxano.									

- 20 Los Ejemplos Comparativos 1-8 muestran que la condensación para proporcionar un material con peso molecular elevado no se puede lograr ni con presión estándar ni con vacío fino. La viscosidad de la solución no experimenta cambios en comparación con el material de partida dentro de la precisión de la medición. La variación de la velocidad y con ello de la energía de cizalladura introducida, y de la temperatura del alojamiento, no tiene como resultado un cambio en la viscosidad. El análisis de microscopía de luz muestra que el componente de silicona se incorpora físicamente al material sometido a extrusión. Esto resultó sorprendente, ya que la incorporación del componente de silicona fue posible en los documentos US 5414054 y US 5821321. No obstante, el componente de silicona introducido en este caso, en combinación con el catalizador, es probablemente inapropiado para la preparación de un copolímero.

Tabla 2: Ejemplos de Invención (uso de una combinación de reactor de un extrusor de husillo doble y un reactor de alta viscosidad)

Ej.	PC kg/h	Cat. MB kg/h	Cat. %	Siloxano ²⁾ kg/h	Velocidad rpm	Vacío	Temperatura de alojamiento °C	Viscosidad	Incorporación (microscopía de luz)
9 ¹⁾	13,5	1,5	0,25	0,75	200	200 mbar (TSE Z2) 0,9 mbar (HVR)	350 (TSE) 350 (HVR)	1,294	sí

(continuación)

Ej.	PC kg/h	Cat. MB kg/h	Cat. %	Siloxano ²⁾ kg/h	Velocidad rpm	Vacío	Temperatura de alojamiento °C	Viscosidad	Incorporación (microscopía de luz)
10	13,5	1,5	0,25	0,75	400	120 mbar (TSE Z2) 0,5 mbar (HVR)	350 (TSE) 350 (HVR)	1,282	sí
11	13,5	1,5	0,25	0,75	300	200 mbar (TSE Z2) 0,8 mbar (HVR)	350 (TSE) 350 (HVR)	1,337	sí

¹⁾ Concentración de las estructuras de re-disposición presentes en el cocondensado: (Ia) 65 ppm, (IIa) 51 ppm, (IIIa) 14 ppm y (Iva) 23 ppm, basado en el cocondensado y determinado tras hidrólisis.

²⁾ En el ejemplo 9 se usó el siloxano 2. En el ejemplo 10, se usó el siloxano 3 y en el ejemplo 11 se empleó el siloxano 4.

Los Ejemplos de Invención 9-11 muestran que se puede conseguir un producto de peso molecular elevado en la configuración de máquina de la invención. Las viscosidades en solución de los productos que se han obtenido por medio de extrusión reactiva están dentro del intervalo de moldeo de inyección de alta viscosidad o tipos de extrusión.

Se comprobó por medio de imágenes de espectroscopía de luz que está presente una distribución homogénea de dominios de silicona.

Las viscosidades de cizalladura del cocondensado de bloques obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención y de cocondensados de bloques convencionales que contienen siloxanos comercialmente disponibles y policarbonatos lineales convencionales basados en bisfenol A se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Viscosidades de cizalladura a diversas tasas de cizalladura a 300 °C (reómetro capilar de alta presión)

Tasa de cizalladura [s ⁻¹]	Makrolon® 2808 (Ejemplo comparativo) viscosidad [Pas]	Lexan® EXL1414T (Ejemplo comparativo) viscosidad [Pas]	Lexan® EXL9330 (Ejemplo comparativo) viscosidad [Pas]	Ejemplo 9 (Ejemplo de la invención) viscosidad [Pas]	Ejemplo 10 (Ejemplo de la invención) viscosidad [Pas]
50	570*	525	484	547	451
100	554	479	437	484	407
200	532	417	387	397	336
500	456	332	315	270	232
1000	363	258	243	201	165
1500	302	216	202	169	138

* valor a 50 s⁻¹ extrapolado

Resulta evidente a partir de la Tabla 3 que la viscosidad disminuye significativamente a tasas de cizalladura relativamente elevadas en los ejemplos de la invención. Por ejemplo, en el caso de policarbonato lineal (Makrolon® 2808), la viscosidad, con viscosidad cero comparable es más elevada con tasas de cizalladura elevadas que en el caso de los ejemplos de la invención. Sorprendentemente, la fluidez, con viscosidad de partida similar o incluso más elevada, para los materiales de la invención es, de este modo, más elevada bajo cizalladura comparada con copolicarbonatos de bloques de siloxano comercialmente disponibles obtenidos en el procedimiento de la interfaz. Esto resulta sorprendente e imprevisible.

Tabla 4: Estabilidad en masa fundida (MVR 300 °C, tras diversos tiempos de residencia)

Tiempo de residencia [min]	Makrolon 2808 (Ejemplo Comparativo) MVR	Lexan EXL1414T (Ejemplo Comparativo) MVR	Lexan EXL9330 (Ejemplo Comparativo) MVR	Ejemplo 9 (Ejemplo de la invención) MVR	Ejemplo 10 (Ejemplo de la invención) MVR
4	9,76	7,28	8,75	8,11	10,39
20	9,77	7,04	10,61	8,10	10,37
30	9,84	8,35	11,0	7,90	10,29
Δ (4 / 30 min)	0,08	1,07	2,25	0,21	0,1

Sorprendentemente, las muestras de la invención (Ejemplos 9 y 10), a pesar de la producción en un procedimiento de extrusión reactiva, exhiben una estabilidad elevada en masa fundida. La estabilidad en masa fundida es sorprendentemente más elevada que en el caso de los policarbonatos que contienen siloxano que se han obtenido en el procedimiento de la interfaz.

Comportamiento mecánico a diferentes espesores de pared:

Para los ensayos mecánicos, se prepararon barras de ensayo con geometría con forma de cuña por medio de moldeo por inyección.

Se aplicaron escotaduras en V sobre las muestras con forma de cuña en diferentes posiciones (espesores diferentes). Las muestras tuvieron escotaduras con forma de V con un radio de escotadura de 0,10 mm y 0,25 mm a diferentes espesores.

Se llevó a cabo un ensayo de plegado de tres puntos en cada muestra a temperatura ambiente.

Se llevaron a cabo los ensayos sobre una máquina de ensayo Instron 5566 con una tasa de deformación de 10 mm/min con 42 de mm de distancia entre los bordes del soporte (véase la figura 2).

Tabla 5:

	Makrolon 2808 (Ejemplo Comparativo)	Ejemplo 9 (ejemplo de la invención)
Espesor crítico (0,10 mm)	5,65 ± 0,05 mm	7,0 mm
Espesor crítico (0,25mm)	6,75 ± 0,25 mm	7,0 mm

Se podría observar que el espesor crítico es más elevado para el material de acuerdo con la invención cuando se compara con un material de policarbonato convencional. La muestra de policarbonato convencional muestra un espesor crítico de 5,65 mm para un radio de escotadura de 0,1 mm, mientras que el material de la invención es todavía dúctil a este espesor (espesor crítico mayor que 7,0 mm).

Efecto de la adición de acetato de sodio:

Se llevó a cabo la extrusión reactiva de forma similar a los ejemplos descritos con anterioridad. Se usó la desviación de los ejemplos anteriores, un siloxano con un contenido de sodio de 1,3 ppm en forma de acetato de sodio. El conjunto de datos de extrusión se muestra a continuación.

Tabla 6:

Ej.	PC kg/h	Cat. MB kg/h	Cat. %	Siloxano kg/h	Velocidad rpm	Vacío	Temperatura de alojamiento °C	Visc. eta rel.
12	27	3	0,25	1,5	600	350 mbar (TSE Z2) 1,1 mbar (HVR)	350 (ZSK) 350 (HVR)	1,288

Se llevó a cabo la extrusión reactiva de forma similar a los ejemplos descritos con anterioridad. Se usó la desviación de los ejemplos anteriores, un siloxano con un contenido de sodio de 2,5 ppm en forma de benzoato de sodio. El conjunto de datos de extrusión se muestra a continuación.

Tabla 7:

Ej.	PC kg/h	Cat. MB kg/h	Cat. %	Siloxano kg/h	Velocidad rpm	Vacío	Temperatura de alojamiento °C	Visc. eta rel.
13	45	5	0,25	2,5	680	180 mbar (TSE Z2) 1,0 mbar (HVR)	350 (ZSK) 350 (HVR)	No determinado

De este modo, se pudo observar que mediante el uso de co-catalizadores especiales, el rendimiento del reactor se pudo mejorar de forma considerable.

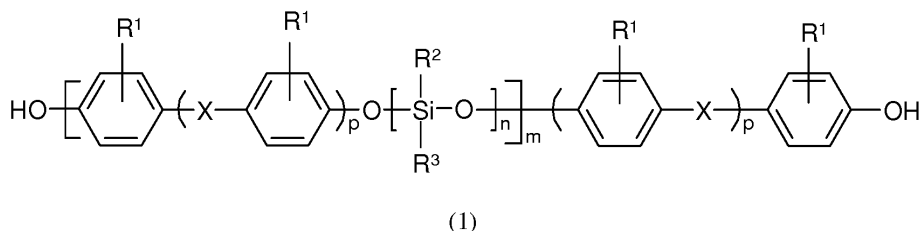
- 5 Resulta evidente a partir de la tabla 8 que, a pesar del uso de sustancias alcalinas, y aunque no se usó estabilizador o agente de inactivación alguno, el cocondensado de bloques resultante muestra elevada estabilidad en masa fundida.

Tabla 8: MVR de acuerdo con ISO 1133 tras diferentes tiempos de residencia (300 °C; 1,2 kg)

	Ejemplo 12	Ejemplo 13
MVR 5 min	8,3	9,0
20 min	8,4	9,1
30 min	8,3	9,2

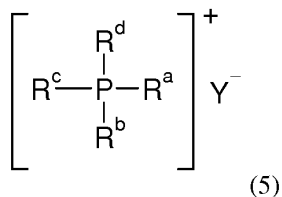
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de cocondensados de bloques de policarbonato-polisiloxano, en el que al menos un polidialquilsiloxano con terminación de hidroxiarilo se hace reaccionar con al menos un policarbonato en la masa fundida, **caracterizado porque** el procedimiento se lleva a cabo en al menos dos etapas en una combinación de reactor que consiste en al menos un reactor preliminar y un reactor de alta viscosidad y una unidad de descarga y en el que la temperatura del material en el reactor de alta viscosidad está dentro del intervalo de 330 °C a 370 °C y la presión está dentro del intervalo de 0,03 a 5 mbar.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el reactor preliminar consiste en un extrusor de husillo individual o doble.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el reactor de alta viscosidad tiene dos o más ejes que rotan en paralelo en el mismo sentido, o que están compensados de forma axial, preferentemente discos circulares con separadores distribuidos sobre la circunferencia de los mismos.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la unidad de descarga usada es un tornillo de husillo individual, tornillo de husillo doble o bomba de engranajes.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el tiempo de residencia en el reactor de alta viscosidad es menor de 50 minutos.
6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el policarbonato tiene un peso molecular promedio expresado en peso de 16 000 a 28 000 g/mol y un contenido de grupo terminal OH de 300 a 900 ppm.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polidialquilsiloxano con terminación de hidroxiarilo tiene la estructura (1)



en la que

- R¹ es H, Cl, Br o alquilo C₁ a C₄,
 R² y R³ son iguales o diferentes y cada uno está seleccionado independientemente entre arilo, alquilo C₁ a C₁₀ y alquilarilo C₁ a C₁₀,
 X es un enlace sencillo, -CO-, -O-, alquileno C₁ a C₆, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₁₂ o arileno C₆ a C₁₂ que puede estar opcionalmente condensado a anillos aromáticos adicionales que contienen heteroátomos,
 n es un número de 1 a 500,
 m es un número de 1 a 10, y
 p es 0 o 1.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** n es un número de 10 a 100 y m es un número de 2 a 5.
9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polidialquilsiloxano con terminación de hidroxiarilo tiene un peso molecular promedio expresado en peso de 3000-20 000 g/mol.
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador de fosfonio de fórmula (5) se usa durante la reacción:



en la que

R^a , R^b , R^c y R^d pueden ser alquilos C_1 - C_{10} , arilos C_6 - C_{14} , arilalquilos C_7 - C_{15} o cicloalquilos C_5 - C_6 idénticos o diferentes, e

5 Y- puede ser un anión seleccionado entre el grupo que consiste en hidróxido, sulfato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, carbonato, haluro o un alcóxido o aróxido de fórmula $-OR^e$ donde R^e es un arilo C_6 - C_{14} , arilalquilo C_7 - C_{15} o cicloalquilo C_5 - C_6 .

11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador usado es fenóxido de tetrafenilfosfonio.

10 12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polidialquilsiloxano con terminación de hidroxiarilo se usa en una cantidad de un 2 a un 20 %, basado en el policarbonato usado.

13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el siloxano y el policarbonato se hacen reaccionar en presencia de al menos una sal orgánica o inorgánica de un ácido que tiene un valor de pK_A dentro del intervalo de 3 a 7 a 25 °C.

15 14. Un cocondensado de bloques de policarbonato-polisiloxano preparado por medio de un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

Figura 1:

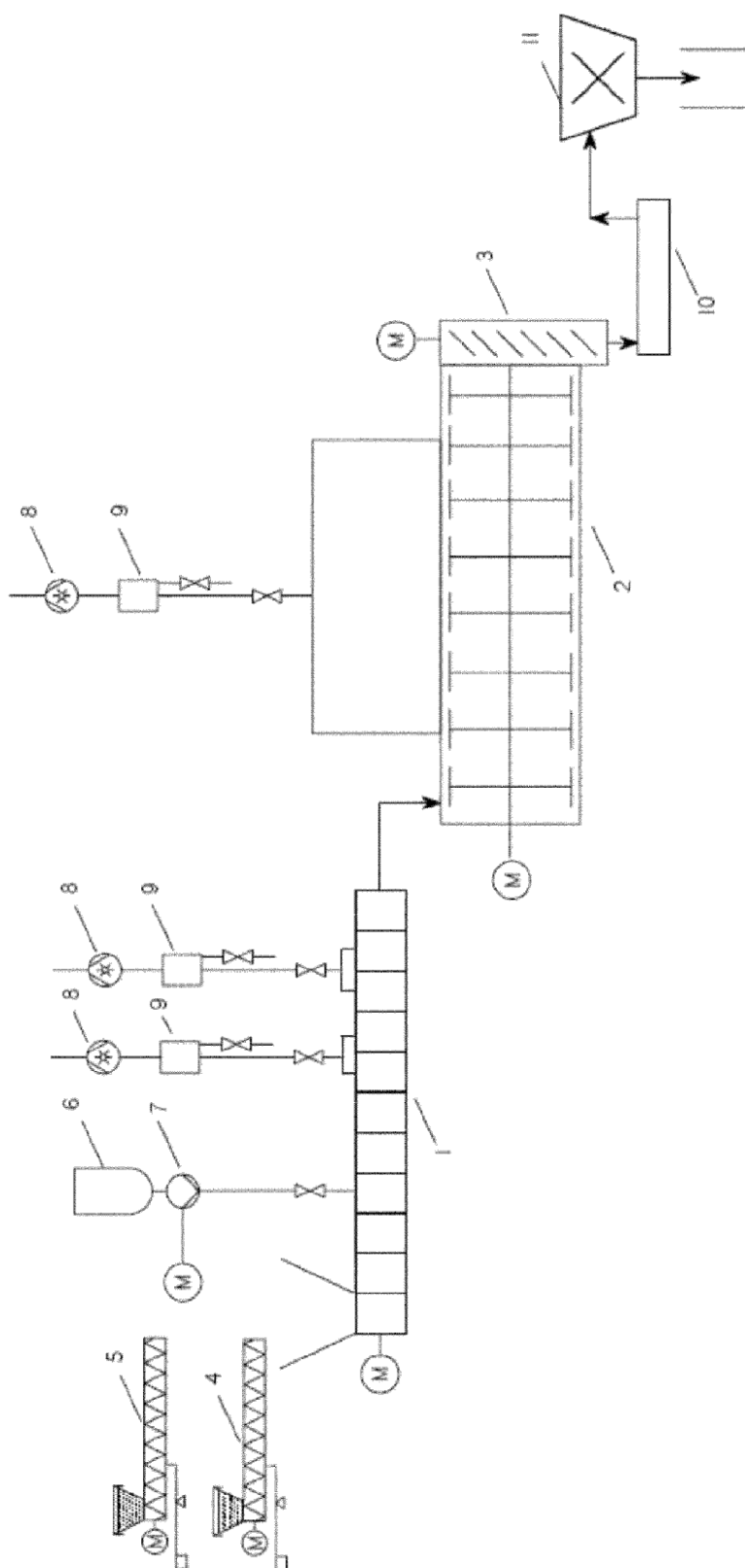


Figura 2:

